

30.07.2004

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

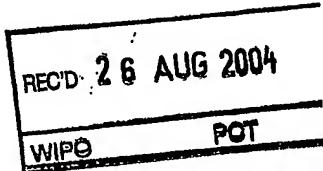
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 9月19日  
Date of Application:

出願番号 特願2003-328635  
Application Number:  
[ST. 10/C]: [JP2003-328635]

出願人 株式会社日本触媒  
Applicant(s):

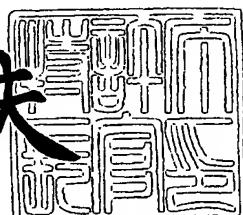


PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 6月18日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願  
【整理番号】 K0009457  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 C08F 8/00  
【発明者】  
【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖 992 番地の 1 株式会社日本触媒内  
【氏名】 鳥井 一司  
【発明者】  
【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖 992 番地の 1 株式会社日本触媒内  
【氏名】 岩村 卓  
【発明者】  
【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖 992 番地の 1 株式会社日本触媒内  
【氏名】 町田 さやか  
【特許出願人】  
【識別番号】 000004628  
【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区高麗橋 4 丁目 1 番 1 号  
【氏名又は名称】 株式会社日本触媒  
【代表者】 柳田 浩  
【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 008291  
【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
【物件名】 特許請求の範囲 1  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 図面 1  
【物件名】 要約書 1

**【書類名】特許請求の範囲****【請求項1】**

アクリル酸および／またはその塩を重合して得られる架橋構造を有する重合体を主成分とする粒子状吸水性樹脂（A）、多価金属化合物（C）の水溶液、および有機表面二次架橋剤（B）とを混合し、150～300℃で加熱することによって、該粒子状吸水性樹脂（A）の表面近傍を架橋する吸水性樹脂組成物の製造方法であって、該粒子状吸水性樹脂（A）の粒度分布が、850μm未満で106μm以上の粒子が全体の95重量%以上、粒度分布の対数標準偏差（σ<sub>g</sub>）が0.45以下であり、かつ該多価金属化合物（C）の水溶液中に含まれる多価金属成分の量が該粒子状吸水性樹脂（A）に対して0.001～10重量%であり、かつ該多価金属化合物（C）の水溶液中に含まれる多価金属成分の濃度が少なくとも1.80重量%であることを特徴とする吸水性樹脂組成物の製造方法。

**【請求項2】**

アクリル酸および／またはその塩を重合して得られる架橋構造を有する重合体を主成分とする粒子状吸水性樹脂（A）、多価金属化合物（C）の水溶液、および有機表面二次架橋剤（B）とを混合して得られる前駆体（D）を、150～300℃で加熱することによって、該粒子状吸水性樹脂（A）の表面近傍を架橋する吸水性樹脂組成物の製造方法であって、該粒子状吸水性樹脂（A）の粒度分布が、850μm未満で106μm以上の粒子が全体の95重量%以上、粒度分布の対数標準偏差（σ<sub>g</sub>）が0.45以下であり、かつ該多価金属化合物（C）の水溶液中に含まれる多価金属成分の量が該粒子状吸水性樹脂（A）に対して0.001～10重量%であり、かつ該前駆体（D）の加湿ブロッキング率（重量%）が80重量%以下であることを特徴とする吸水性樹脂組成物の製造方法。

**【請求項3】**

前記多価金属化合物（C）の水溶液中に含まれる多価金属成分の濃度が少なくとも1.80重量%であることを特徴とする、請求項2に記載の吸水性樹脂組成物の製造方法。

**【請求項4】**

前記多価金属化合物（C）の水溶液および／または前記有機表面二次架橋剤（B）が30℃以上に加熱されていることを特徴とする、請求項1～3の何れか一つに記載の吸水性樹脂組成物の製造方法。

**【請求項5】**

前記有機表面二次架橋剤（B）が多価アルコールを含むことを特徴とする、請求項1～4の何れか一つに記載の吸水性樹脂組成物の製造方法。

**【請求項6】**

多価金属化合物（C）の多価金属成分が、2価以上の原子価を有する典型金属及び族番号が4～12の遷移金属の中から選ばれる少なくとも一つ以上の金属を含むことを特徴とする、請求項1～5の何れか一つに記載の吸水性樹脂組成物の製造方法。

**【請求項7】**

多価金属化合物（C）の多価金属成分がアルミニウムであることを特徴とする、請求項1～6の何れか一つに記載の吸水性樹脂組成物の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】吸水性樹脂組成物の製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は吸水性樹脂組成物及びその製造方法に関するものである。更に詳しくは、使い捨て紙おむつ、パッド、または、女性用の生理ナプキン等に好適に用いることのできる吸水性樹脂組成物及びその製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、吸水性樹脂は体液（尿や血液）を吸収させることを目的として、紙おむつや生理用ナプキン、失禁パット等などの衛生材料（吸収物品）において、その主要な構成材料として幅広く利用されている。

【0003】

上記吸水性樹脂としては、例えば、ポリアクリル酸部分中和物架橋体、澱粉ーアクリロニトリルグラフト重合体の加水分解物、澱粉ーアクリル酸グラフト重合体の中和物、酢酸ビニルーアクリル酸エステル共重合体のケン化物、カルボキシメチルセルロース架橋体、アクリロニトリル共重合体若しくはアクリルアミド共重合体の加水分解物またはこれらの架橋体、カチオン性モノマーの架橋体、架橋イソブチレンーマレイン酸共重合体、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸塩とアクリル酸塩の共重合架橋体等が知られている。

【0004】

上記の吸水性樹脂は、水性液体に接した際の高い吸収倍率を有するが、その吸水特性のため空気中の水分も吸収（吸湿）し、吸水性樹脂粒子同士が凝集し、粉体としての流動性を失う（ブロッキング）現象を引き起す。この吸湿ブロッキング現象は、吸水性樹脂の製造時、および、吸水性樹脂を使用する使い捨て紙おむつ等の衛生材料を製造時に、ホッパーーやラインの途中でブロッキングを起こしたり、装置に付着したりして、取り扱い性を大きく低下させ、安定な製造ができないという問題点が知られている。そこで、この吸湿下でのブロッキング現象を解決するための手段として、吸水性樹脂に無機化合物を添加する試みが知られている。

例えば、ポリマー粒子約60重量%未満が目開き300μmを有する篩いを通過する吸水性樹脂に無機粉体混合する方法（特許文献1）、多価金属塩と吸水性樹脂との混合物に水を付与させてなる水不溶性吸水性樹脂組成物（特許文献2）、吸水性樹脂に多価金属の塩を含む水を散布する製造方法（特許文献3）、粒度が5～500μmの吸水性樹脂表面に、多価金属の塩を含んだ水を添加、加熱処理されてなる改質された吸水性樹脂（特許文献4）、表面架橋された吸水性樹脂に無機の塩が溶解している水を添加して得られた改質された吸水性樹脂（特許文献5）、多価金属化合物を吸水性樹脂に添加してなる吸水剤であって、吸水後に、吸水剤の表面近傍に多価金属が局在する吸水剤（特許文献6）等がある。

また近年、上記吸水性樹脂を用いた生理用ナプキン等の衛生材料は、高機能かつ薄型化が進み、衛生材料一枚あたりの吸水性樹脂の使用量や、吸水性樹脂と親水性纖維等からなる吸収体全体に対する吸水性樹脂の重量%が増加する傾向にある。つまり嵩比重の小さい親水性纖維を少なくし、吸水性に優れかつ比重の大きい吸水性樹脂を多く使用することにより、吸収体における吸水性樹脂の比率を高め、これにより吸水量を低下させることなく衛生材料の薄型化を図っている。

【0005】

しかしながらこのように親水性纖維の比率を低くし、吸水性樹脂を増加させた衛生材料は単純に液体を貯蔵するという観点からは好ましい方向であるが、実際のおむつの使用状況における液体の分配・拡散を考えた場合にはむしろ問題が生じてくる。多量の吸水性樹脂は吸水により柔らかいゲル状となりゲルブロッキングという現象をひき起こし、おむつ中の液の拡散性を劇的に低下させる。このような問題を避け、吸収体の吸収特性を維持す

るためには親水性繊維と吸水性樹脂の比率はおのずと制限され、衛生材料の薄型化にも限界が生じていた。

【0006】

そこでオムツ中でのゲルブロッキングを防ぎ液の拡散性を向上させる手段として、吸水性能の異なる2種類の吸水性樹脂を使用する方法（特許文献7）、カチオン性イオン交換ヒドロゲル形成ポリマーとアニオン性イオン交換ヒドロゲル形成ポリマーとを含む組成物を用いる方法（特許文献8）、表面の架橋密度を高い吸水性樹脂を用いる方法（特許文献9）などが提案されているが、吸水性樹脂濃度の高い吸収体としての吸収特性に改善の余地があった。

【0007】

また、吸水性樹脂を金属化合物で処理して、吸水性樹脂粉体の液拡散性を向上させる試みは既に良く知られている。例えば、硫酸アルミなどの多価金属塩を吸水性樹脂とドライブレンドし、ついで結合剤（水など）と接触させて、弾性があってゲルブロッキングを起こし難い吸水性樹脂を製造する方法（特許文献10）、水溶液の有機表面架橋剤と水溶液のカチオンで吸水性樹脂を2次架橋する方法（特許文献11、特許文献12）高吸水性樹脂と少なくとも一部に-M1-O-M2-結合を有する2種類の金属M1、M2を含む含水酸化物の集合体からなる微粉末を含む高吸水性樹脂組成物（特許文献13）、などが知られている。

【0008】

このような様々な公知の方法によって、これまで吸湿ブロッキング性を改善する試み、通液・液拡散性を向上させる試みがそれぞれに対してなされてきた。しかしながら、これら2つ（吸湿ブロッキング性、通液・液拡散性）が同時に改善された吸水性樹脂はこれまで発明されていなかった。

【0009】

また、このような優れた吸湿ブロッキング性、通液・液拡散性を有する吸水性樹脂組成物を製造するためには、吸水性樹脂組成物の個々の粒子表面が均一に二次架橋されていることが必要である。粒子表面が均一に二次架橋されていないと、二次架橋されていない部分同士が凝集することでブロッキング現象が起こり、それによって装置内が詰まり、安定な製造ができないというような問題が生じる。

【0010】

- 【特許文献1】特表2002-523526号公報
- 【特許文献2】特公平4-4667号公報
- 【特許文献3】特公平5-40780号公報
- 【特許文献4】特開平61-46241号公報
- 【特許文献5】特開平9-124879号公報
- 【特許文献6】特開2001-96151号公報
- 【特許文献7】特開2001-252307
- 【特許文献8】WO98/37149
- 【特許文献9】特開平06-057010
- 【特許文献10】WO98/48857
- 【特許文献11】特表2002-538275号公報
- 【特許文献12】特表2002-539281号公報
- 【特許文献13】特開平10-147724

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

従って本発明の目的は、高湿下でも粒子同士の凝集がなく、かつ、通液・液拡散性に優れた吸収特性を有する吸水性樹脂組成物の製造方法、および個々の粒子表面が均一に二次架橋されている吸水性樹脂組成物の製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

## 【0012】

本発明者らは、吸水性樹脂組成物を、高湿下でも粒子同士の凝集を起こすことが少ない優れた吸湿プロッキング性と、優れた通液・液拡散性を併せ持つという観点から鋭意検討した結果、アクリル酸および／またはその塩を重合して得られる架橋構造を有する重合体を主成分とする粒子状吸水性樹脂、特定量の多価金属化合物の水溶液、および有機表面二次架橋剤を混合し、150～300℃で加熱することによって、該粒子状吸水性樹脂の表面近傍を架橋し、かつ、該粒子状吸水性樹脂が特定の粒度分布を有し、該多価金属化合物（C）の水溶液中に含まれる多価金属成分の濃度を1.80重量%以上とすることで初めて上記目的が達成できることを見出した。

更に、予想だにしなかったことに、多価金属成分の濃度が高い表面処理剤を用いて処理を行った吸水性樹脂組成物の食塩水流れ誘導性（SFC；SFCは加圧下の通液速度を示す指標である）が、公知の濃度で表面処理を行った吸水性樹脂組成物と比較して非常に高い値を示すことも同時に見出した。

また、吸水性樹脂が優れた吸湿プロッキング性と、優れた通液・液拡散性を併せ持つためには個々の粒子表面が均一に二次架橋されていることが必要であり、その目的達成のためには、前駆体が優れた流動性（加湿プロッキング性）を有することが重要であることを見出した。尚、本発明における前駆体とは粒子状吸水性樹脂、多価金属化合物の水溶液、および有機表面二次架橋剤の混合物とする。また、本発明での食塩水とは塩化ナトリウムを水に溶かした水溶液とする。

## 【0013】

即ち本発明は、下記（1）～（7）によって達成される。

（1）アクリル酸および／またはその塩を重合して得られる架橋構造を有する重合体を主成分とする粒子状吸水性樹脂（A）、多価金属化合物（C）の水溶液、および有機表面二次架橋剤（B）とを混合し、150～300℃で加熱することによって、該粒子状吸水性樹脂（A）の表面近傍を架橋する吸水性樹脂組成物の製造方法であって、該粒子状吸水性樹脂（A）の粒度分布が、850μm未満で106μm以上の粒子が全体の95重量%以上、粒度分布の対数標準偏差（σ<sub>g</sub>）が0.45以下であり、かつ該多価金属化合物（C）の水溶液中に含まれる多価金属成分の量が該粒子状吸水性樹脂（A）に対して0.001～1.0重量%であり、かつ該多価金属化合物（C）の水溶液中に含まれる多価金属成分の濃度が少なくとも1.80重量%であることを特徴とする吸水性樹脂組成物の製造方法。

（2）アクリル酸および／またはその塩を重合して得られる架橋構造を有する重合体を主成分とする粒子状吸水性樹脂（A）、多価金属化合物（C）の水溶液、および有機表面二次架橋剤（B）とを混合して得られる前駆体（D）を、150～300℃で加熱することによって、該粒子状吸水性樹脂（A）の表面近傍を架橋する吸水性樹脂組成物の製造方法であって、

該粒子状吸水性樹脂（A）の粒度分布が、850μm未満で106μm以上の粒子が全体の95重量%以上、粒度分布の対数標準偏差（σ<sub>g</sub>）が0.45以下であり、かつ該多価金属化合物（C）の水溶液中に含まれる多価金属成分の量が該粒子状吸水性樹脂（A）に対して0.001～1.0重量%であり、かつ該前駆体（D）の加湿プロッキング率（重量%）が80重量%以下であることを特徴とする吸水性樹脂組成物の製造方法。

（3）前記多価金属化合物（C）の水溶液中に含まれる多価金属成分の濃度が少なくとも1.80重量%であることを特徴とする、（2）に記載の吸水性樹脂組成物の製造方法。

（4）前記多価金属化合物（C）の水溶液および／または前記有機表面二次架橋剤（B）が30℃以上に加熱されていることを特徴とする、（1）～（3）の何れか一つに記載の吸水性樹脂組成物の製造方法。

（5）前記有機表面二次架橋剤（B）が多価アルコールを含むことを特徴とする、（1）～（4）の何れか一つに記載の吸水性樹脂組成物の製造方法。

（6）多価金属化合物（C）の多価金属成分が、2価以上の原子価を有する典型金属及び

族番号が4～12の遷移金属の中から選ばれる少なくとも一つ以上の金属を含むことを特徴とする、(1)～(5)の何れか一つに記載の吸水性樹脂組成物の製造方法。

(7) 多価金属化合物(C)の多価金属成分がアルミニウムであることを特徴とする、(1)～(6)の何れか一つに記載の吸水性樹脂組成物の製造方法。

【発明の効果】

【0014】

本発明の吸水性樹脂組成物は、高湿下においても優れた吸湿ブロッキング性を有し、かつ、優れた通液・液拡散性を示す新規な吸水性樹脂組成物である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

以下、本発明について詳細に説明する。なお、本発明の吸水樹脂組成物とは吸水性樹脂を主成分とする組成物であり、吸水性樹脂を80～100重量%含み、さらに好ましくは90～100重量%含む粒子状の組成物で、紙おむつ、生理用ナプキン、失禁パッド、医療用パッド等の衛生材料に好適に用いられる。

(I) 粒子状吸水性樹脂(A)

本発明で用いる粒子状吸水性樹脂(A)は、親水性単量体を重合して得ることができる水不溶性水膨潤性ヒドロゲル形成性重合体(以下、吸水性樹脂とも言う)の粒子であって、水膨潤性とはイオン交換水中において必須に自重の5倍以上、好ましくは、50倍から1000倍という多量の水を吸収するものを指し、水不溶性とは吸水性樹脂中の水可溶性成分(水溶性高分子)が好ましくは50重量%以下、より好ましくは25重量%以下、さらに好ましくは20重量%以下、特に好ましくは15重量%以下、最も好ましくは10重量%以下の球形或いは不定形の粒子形状のものである。水不溶性水膨潤性ヒドロゲル形成性重合体の具体例としては部分中和架橋ポリアクリル酸重合体(米国特許第4625001号、同第4654039号、同第5250640号、同第5275773号、欧州特許第456136号等)、架橋され部分的に中和された澱粉ーアクリル酸グラフトポリマー(米国特許第4076663号)、イソブチレンーマレイン酸共重合体(米国特許第4389513号)、酢酸ビニルーアクリル酸共重合体のケン化物(米国特許第4124748号)、アクリルアミド(共)重合体の加水分解物(米国特許第3959569号)、アクリロニトリル重合体の加水分解物(米国特許第3935099号)等が挙げられるが本特許の吸水性樹脂はアクリル酸および/またはその塩を単量体の主成分とするポリアクリル酸(塩)系架橋重合体からなる吸水性樹脂である。なお、本発明での主成分としては、ある成分aがBに含まれるとした時に、成分aがBの全体量の30重量%以上含まれている限り成分aはBの主成分とする。本特許のポリアクリル酸(塩)系架橋重合体とは、アクリル酸および/またはその塩を単量体成分中に50モル%以上含み、好ましくは70モル%以上含み、より好ましく90モル%以上含む架橋重合体である。また、重合体中の酸基の50～90モル%、好ましくは60～80モル%が中和されていることが好ましく、塩としてはナトリウム、カリウム、リチウム等のアルカリ金属塩、アンモニウム塩、アミニン塩などを例示する事ができ、中でもナトリウム塩が好ましい。塩を形成させるための吸水性樹脂の中和は重合前に単量体の状態で行っても良いし、あるいは重合途中や重合後に行っても良いし、それらを併用してもよい。

本発明に好ましく用いられる吸水性樹脂のポリアクリル酸(塩)系架橋重合体としては、主成分として用いられる単量体(アクリル酸および/またはその塩)に併用して、必要により他の単量体を共重合させたものであってもよい。他の単量体の具体例としては、メタアクリル酸、マレイン酸、ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸、2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-(メタ)アクリロイルエタンスルホン酸、2-(メタ)アクリロイルプロパンスルホン酸などのアニオン性不飽和単量体およびその塩；アクリルアミド、メタアクリルアミド、N-エチル(メタ)アクリルアミド、N-n-プロピル(メタ)アクリルアミド、N-イソプロピル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)

アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ビニルピリジン、N-ビニルピロリドン、N-アクリロイルピペリジン、N-アクリロイルピロリジンなどのノニオン性の親水基含有不飽和单量体；N, N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N, N-ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N, N-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリレート、N, N-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミドおよびそれらの四級塩などのカチオン性不飽和单量体などを挙げることができる。これらアクリル酸以外の单量体の使用量は通常全单量体中0～30モル%、好ましくは0～10モル%である。

本発明に用いられる吸水性樹脂は架橋構造を導入する方法として、架橋剤を使用しない自己架橋型のものや、2個以上の重合性不飽和基或は2個以上の反応性基を有する内部架橋剤を共重合または反応させるもの等を例示できる。好ましくは内部架橋剤を共重合または反応させたものである。

#### 【0016】

これら内部架橋剤の具体例としては、例えば、N, N' - メチレンビス（メタ）アクリルアミド、（ポリ）エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、（ポリ）プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチルロールプロパントリ（メタ）アクリレート、グリセリントリ（メタ）アクリレート、グリセリンアクリレートメタクリレート、エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルホスフェート、トリアリルアミン、ポリ（メタ）アリロキシアルカン、（ポリ）エチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセロールジグリシジルエーテル、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、ペンタエリスリトール、エチレンジアミン、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ポリエチレンイミン、グリシジル（メタ）アクリレート等を挙げることができる。

#### 【0017】

これら内部架橋剤は、単独で用いてもよく、適宜2種類以上を混合して用いてもよい。また、これら内部架橋剤は、反応系に一括添加してもよく、分割添加してもよい。少なくとも1種または2種類以上の内部架橋剤を使用する場合には、最終的に得られる吸水性樹脂や吸水性樹脂組成物の吸収特性等を考慮して、2個以上の重合性不飽和基を有する化合物を重合時に必須に用いることが好ましい。

#### 【0018】

これら内部架橋剤の使用量は前記单量体（架橋剤を除く）に対して、好ましくは0.01～3モル%、より好ましくは0.005～2モル%、さらに好ましくは0.01～1モル%、特に好ましくは0.03～0.5モル%の範囲内とされる。

#### 【0019】

上記内部架橋剤を用いて架橋構造を重合体内部に導入する場合には、上記内部架橋剤を、上記单量体の重合前あるいは重合途中、あるいは重合後、または中和後に反応系に添加するようにすればよい。

なお重合に際しては、澱粉・セルロース、澱粉・セルロースの誘導体、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸（塩）、ポリアクリル酸（塩）架橋体等の親水性高分子や、次亜リン酸（塩）等の連鎖移動剤を添加してもよい。

本発明に用いられる吸水性樹脂を得るために上述の单量体を重合するに際しては、バルク重合や沈殿重合を行うことが可能であるが、性能面や重合の制御の容易さ、さらに膨潤ケルの吸収特性の観点から、上記单量体を水溶液とすることによる水溶液重合や逆相懸濁重合を行うことが好ましい。かかる重合方法は、従来公知であって例えば、米国特許第4,625,001号、同4,769,427号、同4,873,299号、同4,093,776号、同4,367,323号、同4,446,261号、同4,683,274号、同4,690,996号、同4,721,647号、同4,738,867号、同4,748,076号、欧州特許第1,178,059号などに記載されている。

#### 【0020】

単量体を水溶液とする場合の該水溶液（以下、単量体水溶液と称する）中の単量体の濃度は、水溶液の温度や単量体によって決まり、特に限定されるものではないが、10～70重量%の範囲内が好ましく、20～60重量%の範囲内がさらに好ましい。また、上記水溶液重合を行う際には、水以外の溶媒を必要に応じて併用してもよく、併用して用いられる溶媒の種類は、特に限定されるものではない。

### 【0021】

また重合を行うにあたり、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、t-ブチルハイドロパーオキサイド、過酸化水素、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩等のラジカル重合開始剤、紫外線や電子線などの活性エネルギー線等を用いることができる。また、酸化性ラジカル重合開始剤を用いる場合、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム、硫酸第一鉄、L-アスコルビン酸等の還元剤を併用してレドックス重合としても良い。これら重合開始剤の使用量は物性面から通常0.001～2モル%、好ましくは0.01～0.1モル%（対全単量体）である。

重合後、通常は含水ゲル状架橋重合体であり、必要に応じて乾燥し、乾燥の前および/または後で通常粉碎されて吸水性樹脂（A）とする。また、乾燥は通常60℃～250℃、好ましくは100℃～220℃、より好ましくは120℃～200℃の温度範囲で行われる。乾燥時間は、重合体の表面積、含水率、および乾燥機の種類に依存し、目的とする含水率になるよう選択される。

本発明に用いることのできる吸水性樹脂（組成物）の含水率（吸水性樹脂や吸水性樹脂組成物中に含まれる水分量で規定／180℃で3時間の乾燥減量で測定）は特に限定されないが、得られる吸水性樹脂組成物の物性面から、好ましくは0.2～30重量%、より好ましくは0.3～15重量%、さらに好ましくは0.5～10重量%の粉末状態である。

### 【0022】

このようにして得られた吸水性樹脂（A）の粒子形状は、球状、破碎状、不定形状等特に限定されるものではないが、粉碎工程を経て得られた不定形破碎状のものが好ましく使用できる。さらに、その嵩比重（JIS K-3362で規定）は、吸水性樹脂組成物の優れた物性から好ましくは0.40～0.80g/m<sup>3</sup>、より好ましくは0.50～0.75g/m<sup>3</sup>、さらに好ましくは0.60～0.73g/m<sup>3</sup>の範囲である。

こうして重合及び乾燥を行って得られる吸水性樹脂（A）は、本発明の吸水性樹脂組成物を得るために、本発明の吸水性樹脂（A）の粒径としては、重量平均粒子径が150～800μm、好ましくは200～600μm、より好ましくは300～500μmの範囲が好適に用いられる。また、850μm未満で106μm以上の粒子が、粒子状吸水性樹脂（A）全体に対して、95重量%以上、好ましくは、97重量%以上、さらに好ましくは、99重量%以上であり、かつ、粒度分布の対数標準偏差（σ<sub>g</sub>）が0.45以下、さらに好ましくは、0.40以下、より好ましくは、0.35以下、最も好ましくは、0.30以下である。また、対数標準偏差（σ<sub>g</sub>）は0.20以上であることが好ましい。粒度分布の対数標準偏差（σ<sub>g</sub>）が小さいほど粒度分布が狭いことをあらわす。

尚、850μm未満で106μm以上の粒子が、粒子状吸水性樹脂（A）全体に対して95重量%未満となるのは、850μm以上と106μm未満の吸水性樹脂が多い時を考えられるが、850μm以上の吸水性樹脂が多いと、オムツ等の衛生材料を使用したときにゴツゴツ感があり、106μm未満の吸水性樹脂が多いと、吸水性樹脂がオムツ等の衛生材料の表面材（トップシート、透液性シートとも呼ぶ）を通過してしまう可能性があるため好ましくない。また、対数標準偏差（σ<sub>g</sub>）が0.20未満の場合は、生産性が著しく低下してしまうため、コストに見合った効果が得られない場合がある。0.45を超える場合には、粒度分布が広がりすぎて、目的とする吸湿ブロッキング性、通液・液拡散性が得られない可能性がある。

上記の粒子径は後述の吸水性樹脂組成物にも適用され、吸水性樹脂ないし吸水性樹脂組成物の粒子径は必要により造粒などで調整してもよい。

本発明の吸水性樹脂組成物は上記により得られた粒子状吸水性樹脂（A）を水溶液状態の多価金属化合物（C）の水溶液および有機表面二次架橋剤（B）で処理することにより得

られる。

以下に有機表面二次架橋剤（B）と多価金属化合物（C）それぞれについて示す。

（I I）有機表面二次架橋剤（B）

本発明に用いることのできる有機表面二次架橋剤（B）としては、具体的には、米国特許6228930号、同6071976号、同6254990号などに例示されている。例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、1,3-プロパンジオール、ジプロピレングリコール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール、ポリプロピレングリコール、グリセリン、ポリグリセリン、2-ブテン-1,4-ジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,2-シクロヘキサンジメタノール、1,2-シクロヘキサノール、トリメチロールプロパン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ポリオキシプロピレン、オキシエチレン-オキシプロピレンブロック共重合体、ペンタエリスリトール、ソルビトール等の多価アルコール化合物；エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレンジグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、ブロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、グリシドール等のエポキシ化合物；エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、ポリエチレンイミン等の多価アミン化合物；2,4-トリエンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等の多価イソシアネート化合物；1,2-エチレンビスオキサゾリン等の多価オキサゾリン化合物；1,3-ジオキソラン-2-オン、4-メチル-1,3-ジオキソラン-2-オン、4,5-ジメチル-1,3-ジオキソラン-2-オン、4-エチル-1,3-ジオキソラン-2-オン、4-ヒドロキシメチル-1,3-ジオキソラン-2-オン、1,3-ジオキサン-2-オン、4-メチル-1,3-ジオキサン-2-オン、1,3-ジオキソパン-2-オン等のアルキレンカーボネート化合物；エピクロロヒドリン、エピブロムヒドリン、 $\alpha$ -メチルエピクロロヒドリン等のハロエポキシ化合物、および、その多価アミン付加物（例えばハーキュレス製カイメン；登録商標）； $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン等のシランカッピング剤；3-メチル-3-オキセタンメタノール、3-エチル-3-オキセタンメタノール、3-ブチル-3-オキセタンメタノール、3-メチル-3-オキセタンエタノール、3-エチル-3-オキセタンエタノール、3-ブチル-3-オキセタンエタノール、3-クロロメチル-3-メチルオキセタン、3-クロロメチル-3-エチルオキセタン、多価オキセタン化合物などのオキセタン化合物等が挙げられる。これらの架橋剤の中でも多価アルコールは安全性が高く、吸水性樹脂粒子表面の親水性を向上させるので好ましく、炭素数2~10、好ましくは炭素数3~8の多価アルコールが用いられる。

有機表面二次架橋剤（B）の使用量は、用いる化合物やそれらの組み合わせ等にもよるが、吸水性樹脂100重量部に対して、0.001重量部~10重量部の範囲内が好ましく、0.01重量部~5重量部の範囲内がより好ましい。有機表面二次架橋剤（B）が、0.001重量部より少ないと吸湿ブロッキング性、通液・液拡散性の改善が不十分であり、10重量部以上の場合は、吸収倍率（C R C）および加圧下の拡散吸収倍率（A A P）が大きく減少してしまう。

（I I I）多価金属化合物（C）および多価金属成分

本発明における多価金属化合物（C）とは、2価以上の原子価を有する金属原子を含む化合物である。また、本発明における多価金属成分とは、多価金属化合物（C）に含まれる2価以上の原子価を有する金属原子とする。例えば、硫酸アルミニウム（ $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ）は3価の原子価を有するアルミニウム（A1）を含む化合物であることから多価金属化合物（C）であり、それに含まれる3価の原子価を有する金属原子であるアルミニウ

ム (A 1) は多価金属成分である。

本発明に用いることができる多価金属成分は、典型金属及び族番号が4～12の遷移金属の中から選ばれる少なくとも一つ以上の金属を含むことが好ましい。その多価金属成分の中でもMg, Ca, Ti, Zr, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Pd, Cu, Ag, Zn, Cd, Alを含むことがより好ましく、Alが特に好ましい。また、多価金属化合物 (C) は水溶性であることが好ましい。本発明における水溶性とは、水100gに、1g以上、好ましくは10g以上溶解する化合物をさす。

本発明に用いることのできる多価金属化合物 (C) としては、例えば、塩化アルミニウム、ポリ塩化アルミニウム、硫酸アルミニウム、硝酸アルミニウム、ビス硫酸カリウムアルミニウム、ビス硫酸ナトリウムアルミニウム、塩化カルシウム、硝酸カルシウム、塩化マグネシウム、硫酸マグネシウム、硝酸マグネシウム、塩化亜鉛、硫酸亜鉛、硝酸亜鉛、硫酸銅、塩化コバルト、塩化ジルコニウム、硫酸ジルコニウム、硝酸ジルコニウムなどを例示することができる。また、溶解性の点から、これらの結晶水を有する塩を使用するのが好ましい。特に好ましいのは、アルミニウム化合物、中でも、硫酸アルミニウムが好ましく、硫酸アルミニウム18水塩、硫酸アルミニウム14～18水塩などの含水結晶の粉末は最も好適に使用することが出来る。また、前記化合物を2種類以上使用してもよい。

多価金属化合物 (C) の使用量は、目的とする吸湿ブロッキング性能、通液・液拡散性能によっても異なるが、その添加量は、多価金属成分として吸水性樹脂組成物の固形分100重量部に対して0.001～10重量部の範囲が好ましく、0.01～5重量部の範囲がより好ましく、0.05～1重量部の範囲が特に好ましい。多価金属成分が、0.01重量部より少ないと吸湿ブロッキング性、通液・液拡散性の改善が不十分であり、10重量部以上の場合は、吸収倍率 (CRC) および加圧下の拡散吸収倍率 (AAP) が大きく減少してしまう。

#### (IV) 本発明の吸水性樹脂組成物の製造方法

本発明の吸水性樹脂組成物は粒子状吸水性樹脂 (A) 、上記の多価金属化合物 (C) の水溶液、および有機表面二次架橋剤 (B) の混合物を、150～300℃で加熱することにより得られるが、粒子状吸水性樹脂 (A) と多価金属化合物 (C) の水溶液、有機表面二次架橋剤 (B) との混合方法は特に限定されない。例えば、多価金属化合物 (C) の水溶液と有機表面二次架橋剤 (B) とを別々あるいは同時に粒子状吸水性樹脂 (A) と混合する方法や、多価金属化合物 (C) の水溶液と有機表面二次架橋剤 (B) との混合溶液を粒子状吸水性樹脂 (A) と混合する方法が挙げられる。好ましくは、多価金属化合物 (C) の水溶液と有機表面二次架橋剤 (B) との混合溶液を粒子状吸水性樹脂 (A) に混合する方法である。なお、本発明での水溶液としては、有機溶剤を含んだ状態であっても、水が溶液量の10重量%以上含まれている限り水溶液とする。

本発明において粒子状吸水性樹脂 (A) に多価金属化合物 (C) の水溶液と有機表面二次架橋剤 (B) とを添加し混合する装置としては、例えば、円筒型混合機、スクリュー型混合機、スクリュー型押出機、タービュライザー、ナウター型混合機、V型混合機、リボン型混合機、双腕型ニーダー、流動式混合機、気流型混合機、回転円盤型混合機、ロールミキサー、転動式混合機、レディグミキサーなどを挙げることができる。混合の際の速度は高速、低速を特に制限ない。

また、有機表面二次架橋剤 (B) を粒子状吸水性樹脂 (A) 混合する際に、混合助剤として欧州特許第0668080号公報に示された無機酸、有機酸、ポリアミノ酸等を存在させてもよい。これらの混合助剤は表面架橋剤として作用しても良いが表面架橋後に吸水性樹脂の吸水性性能を低下させない物が好ましい。特に沸点が150℃未満の揮発性アルコール類は表面架橋処理時に揮発してしまうので残存物が残らず望ましい。また、有機表面二次架橋剤 (B) を粒子状吸水性樹脂 (A) とより均一に混合するため、非架橋性の水溶性無機塩基類 (好ましくは、アルカリ金属塩、アンモニウム塩、アルカリ金属水酸化物、および、アンモニアあるいはその水酸化物) や、非還元性アルカリ金属塩pH緩衝剤 (好ましくは炭酸水素塩、リン酸二水素塩、リン酸水素塩等) を、吸水性樹脂粒子と表面架橋剤とを混合する際に共存させても良い。これらの使用量は、吸水性樹脂粒子の種類や粒

径等にもよるが、吸水性樹脂粒子の固形分100重量部に対して0.005～10重量部の範囲内が好ましく、0.05～5重量部の範囲内がより好ましい。

【0023】

本発明の有機表面二次架橋剤（B）および多価金属化合物（C）の合計量は、有機表面二次架橋剤（B）と多価金属化合物（C）のそれぞれの量にもよるが、吸水性樹脂100重量部に対して、0.001重量部～10重量部の範囲内が好ましく、0.01重量部～5重量部の範囲内がより好ましい。有機表面二次架橋剤（B）および多価金属化合物（C）の合計量が、0.001重量部より少ないと吸湿ブロッキング性、通液・液拡散性の改善が不十分であり、10重量部以上の場合は、吸収倍率（CRC）および加圧下の拡散吸収倍率（AAP）が大きく減少してしまう。

【0024】

本発明の吸水性樹脂組成物が優れた高湿下での吸湿ブロッキング性と優れた通液・液拡散性を併せ持つには、粒子状吸水性樹脂（A）と多価金属化合物（C）の水溶液とを混合するときの多価金属成分の水溶液中の濃度が少なくとも1.80重量%あり、且つ、粒子状吸水性樹脂（A）、有機表面二次架橋剤（B）、および多価金属化合物（C）の水溶液の混合物が150～300℃で加熱処理される必要があることを初めて見出し本発明を完成するに到った。

更に、予想だにしなかったことに、多価金属成分の濃度が高い表面処理剤を用いて処理を行った吸水性樹脂の食塩水流れ誘導性（SFC；SFCは加圧下の通液速度を示す指標である）が、公知の濃度で表面処理を行った吸水性樹脂と比較して非常に高い値を示すことも同時に見出した。

本発明の吸水性樹脂組成物が優れた高湿下での吸湿ブロッキング性と優れた通液・液拡散性を併せ持つには、粒子状吸水性樹脂（A）と多価金属化合物（C）の水溶液を混合するときの多価金属成分の水溶液中の濃度が少なくとも1.80重量%にすることが必要である。高濃度（多価金属成分の水溶液中の濃度が少なくとも1.80重量%）の多価金属化合物（C）の水溶液を混合することによって、混合後、多価金属成分が吸水性樹脂の表面層付近に存在し、その結果、吸湿ブロッキング性、通液・液拡散性は大きく向上する。

尚、本発明においては、粒子状吸水性樹脂（A）と多価金属化合物（C）の水溶液、有機表面二次架橋剤（B）との混合方法は特に限定されない。例えば、（i）多価金属化合物（C）の水溶液と有機表面二次架橋剤（B）とを別々あるいは同時に粒子状吸水性樹脂（A）と混合する方法や、（ii）多価金属化合物（C）の水溶液と有機表面二次架橋剤（B）との混合溶液を粒子状吸水性樹脂（A）と混合する方法が挙げられる。（i），（ii）それぞれの方法における「多価金属化合物（C）の水溶液中に含まれる多価金属成分の濃度（S/T-[M]）」は以下の式で計算される。

$$(i) \text{ の方法における } S/T-[M] \text{ (重量\%)} = \text{多価金属成分の重量 (g)} / \text{多価金属化合物 (C) の水溶液の重量 (g)} \times 100$$

$$(ii) \text{ の方法における } S/T-[M] \text{ (重量\%)} = \text{多価金属成分の重量 (g)} / (\text{多価金属化合物 (C) の水溶液の重量 (g)} + \text{有機表面二次架橋剤 (B) の重量 (g)}) \times 100$$

本発明で用いる多価金属化合物（C）の水溶液中に含まれる多価金属成分の濃度は1.80重量%以上であることが好ましく、2.00重量%以上であることがより好ましく、2.50重量%以上であることが更に好ましく、2.90重量%以上であることが最も好ましい。

多価金属化合物（C）の水溶液中に含まれる多価金属成分の濃度が1.80重量%未満の場合、多価金属成分が吸水性樹脂内部まで浸透するため、吸水性樹脂表面近傍に存在する多価金属成分の量が少なくなる。そのため、多価金属成分の添加量に見合った吸湿ブロッキング性及び通液・液拡散性の改善は不十分である。

多価金属化合物（C）の使用量は、目的とする吸湿ブロッキング性能、通液・液拡散性能

によっても異なるが、その添加量は、多価金属成分として吸水性樹脂組成物の固形分 100重量部に対して0.001~10重量部の範囲が好ましく、0.01~5重量部の範囲がより好ましく、0.05~1重量部の範囲が特に好ましい。多価金属成分が、0.01重量部より少ないと吸湿ブロッキング性、通液・液拡散性の改善が不十分であり、10重量部以上の場合は、吸収倍率(CRC)および加圧下の拡散吸収倍率(AAP)が大きく減少してしまう。

本発明で用いることができる多価金属化合物(C)の水溶液および/または有機表面二次架橋剤(B)は30℃以上に加熱されていることが好ましく、50℃以上に加熱されていることがさらに好ましく、70℃以上に加熱されていることが特に好ましい。これは、溶液の温度が高い方が、溶液中の多価金属成分の濃度を高くすることができ、そのことによって、より多くの多価金属成分を吸水性樹脂の表面に存在させることができるためである。

本発明においては、粒子状吸水性樹脂(A)、有機表面二次架橋剤(B)、および多価金属化合物(C)の水溶液の3成分を同時に混合することが好ましい。

粒子状吸水性樹脂(A)、有機表面二次架橋剤(B)、および多価金属化合物(C)の水溶液の混合物の加熱処理を行う際の条件としては、加熱温度は、好ましくは150~300℃、より好ましくは160~250℃であり、さらに好ましくは170~230℃である。加熱時間は、好ましくは1分~2時間の範囲、更に好ましくは1.5分~1.5時間である。温度と時間の組み合わせの好適例としては、180℃で15分~1.5時間、200℃で15分~1時間である。

加熱温度が150℃未満の場合では、有機表面二次架橋剤(B)の官能基が粒子状吸水性樹脂(A)のカルボキシル基と反応が不十分であるために、また、加熱温度が300℃より高い場合では、加熱処理中に吸水性樹脂がダメージを受けるために、吸湿ブロッキング性及び通液・液拡散性の改善は不十分である。

#### 【0025】

また、本発明の吸水性樹脂組成物が優れた高湿下での吸湿ブロッキング性と優れた通液・液拡散性を併せ持つには、吸水性樹脂組成物の粒子表面が均一に表面処理を施されていることが必要であり、その目的達成のためには前駆体(D)の加湿ブロッキング率(重量%)が80重量%以下にすることが重要であることを初めて見出した。

前駆体(D)の加湿ブロッキング率(重量%)が80重量%より大きい場合、前駆体(D)には凝集体が多く含まれる。それを加熱処理すると、凝集体内部まで熱が十分に伝わらず、吸水性樹脂組成物の個々の粒子表面が均一に二次架橋されない。そのため、二次架橋されていない部分同士が凝集することによるブロッキング現象が起こり、多価金属成分の添加量に見合った吸湿ブロッキング性及び通液・液拡散性の改善が不十分となる。また、ブロッキング現象によって装置内が詰まり、安定な製造ができないというような問題も生じる可能性がある。

加湿ブロッキング率が80重量%以下の前駆体(D)を得る方法としては、特に制限されないが、粒子状吸水性樹脂(A)と多価金属化合物(C)を混合するときの多価金属成分の水溶液中の濃度が少なくとも1.80重量%にすることが好ましい。高濃度(多価金属成分の濃度が少なくとも1.80重量%)の多価金属化合物(C)の水溶液を混合することによって、混合後、多価金属成分が吸水性樹脂の表面層付近に存在する。その結果、加湿ブロッキング性はより向上する。

尚、本発明においては、粒子状吸水性樹脂(A)と多価金属化合物(C)の水溶液、有機表面二次架橋剤(B)との混合方法は特に限定されない。例えば、(i)多価金属化合物(C)の水溶液と有機表面二次架橋剤(B)とを別々あるいは同時に粒子状吸水性樹脂(A)と混合する方法や、(ii)多価金属化合物(C)の水溶液と有機表面二次架橋剤(B)との混合溶液を粒子状吸水性樹脂(A)と混合する方法が挙げられる。(i), (ii)それぞれの方法における「多価金属化合物(C)の水溶液中に含まれる多価金属成分の濃度(S/T-[M])」は以下の式で計算される。

(i) の方法における  $S/T - [M]$  (重量%) = 多価金属成分の重量 (g) / 多価金属化合物 (C) の水溶液の重量 (g)  $\times 100$

(ii) の方法における  $S/T - [M]$  (重量%) = 多価金属成分の重量 (g) / (多価金属化合物 (C) の水溶液の重量 (g) + 有機表面二次架橋剤 (B) の重量 (g))  $\times 100$

加湿ブロッキング率が 80 重量% 以下の前駆体 (D) を得るのに必要な、多価金属化合物 (C) の水溶液中に含まれる多価金属成分の濃度は 1. 80 重量% 以上であることが好ましく、2. 00 重量% 以上であることがより好ましく、2. 50 重量% 以上であることが更に好ましく、2. 90 重量% 以上であることが最も好ましい。

多価金属化合物 (C) の水溶液中に含まれる多価金属成分の濃度が 1. 80 重量% 未満の場合、多価金属成分が吸水性樹脂内部まで浸透するため、吸水性樹脂表面近傍に存在する多価金属成分の量が少なくなり、多価金属成分の添加量に見合った加湿ブロッキング性の改善が不十分である。

多価金属化合物 (C) の使用量は、目的とする吸湿ブロッキング性能、通液・液拡散性能によっても異なるが、その添加量は、多価金属成分として吸水性樹脂組成物の固形分 100 重量部に対して 0. 001 ~ 1.0 重量部の範囲が好ましく、0. 01 ~ 5 重量部の範囲がより好ましく、0. 05 ~ 1 重量部の範囲が特に好ましい。多価金属成分が、0. 01 重量部より少ないと吸湿ブロッキング性、通液・液拡散性の改善が不十分であり、1.0 重量部以上の場合は、吸収倍率 (CRC) および加圧下の拡散吸収倍率 (AAP) が大きく減少してしまう。

#### 【0026】

本発明で用いることができる多価金属化合物 (C) の水溶液および/または有機表面二次架橋剤 (B) は 30 °C 以上に加熱されていることが好ましく、50 °C 以上に加熱されていることがさらに好ましく、70 °C 以上に加熱されていることが特に好ましい。これは、溶液の温度が高い方が、溶液中の多価金属成分の濃度を高くすることができ、そのことによって、より多くの多価金属成分を吸水性樹脂の表面に存在させることができるのである。

本発明においては、粒子状吸水性樹脂 (A)、有機表面二次架橋剤 (B)、および多価金属化合物 (C) の水溶液の 3 成分を同時に混合することが好ましい。

この加湿ブロッキング率が 80 重量% 以下の前駆体 (D) の加熱処理を行う際の条件としては、加熱温度は、好ましくは 150 ~ 300 °C、より好ましくは 160 ~ 250 °C であり、さらに好ましくは 170 ~ 230 °C である。加熱時間は、好ましくは 1 分 ~ 2 時間の範囲、更に好ましくは 1.5 分 ~ 1.5 時間である。温度と時間の組み合わせの好適例としては、180 °C で 1.5 分 ~ 1.5 時間、200 °C で 1.5 分 ~ 1 時間である。

加熱温度が 150 °C 未満の場合では、有機表面二次架橋剤 (B) の官能基が粒子状吸水性樹脂 (A) のカルボキシル基と反応が不十分であるために、また、加熱温度が 300 °C より高い場合では、加熱処理中に吸水性樹脂がダメージを受けるために、多価金属成分の添加量に見合った吸湿ブロッキング性及び通液・液拡散性の改善が不十分である。

#### 【0027】

本発明の吸水性樹脂組成物は、有機表面二次架橋剤 (B) および多価金属化合物 (C) が特定量加えられ、有機表面二次架橋剤 (B) が粒子状吸水性樹脂 (A) のカルボキシル基と均一に反応しており、且つ、多価金属成分が吸水性樹脂内部に浸透することなく、吸水性樹脂表面層付近に存在すること、前駆体 (D) の加湿ブロッキング率 (重量%) が 80 重量% 以下であることが重要である。

上記の本発明に係る吸水性樹脂ないし吸水性樹脂組成物の製造方法においては、さらに、必要に応じて、消臭剤、抗菌剤、香料、発泡剤、顔料、染料、可塑剤、粘着剤、界面活性剤、肥料、酸化剤、還元剤、水、塩類、キレート剤、殺菌剤、ポリエチレングリコールや

ポリエリレンイミンなどの親水性高分子、パラフィンなどの疎水性高分子、ポリエチレンやポリプロピレンなどの熱可塑性樹脂、ポリエステル樹脂やユリア樹脂などの熱硬化性樹脂等を吸水性樹脂組成物に対し0～20重量%、好ましくは0～5重量%添加する等、種々の機能を付与する工程を含んでいてもよい。

(V) 本発明の吸水性樹脂組成物

本発明の吸水性樹脂組成物は、アクリル酸および／またはその塩を重合して得られる架橋構造を有する重合体を主成分とする粒子状吸水性樹脂(A)および、吸水性樹脂(A)に対して多価金属成分が0.001～10重量%の多価金属化合物(C)を含む吸水性樹脂組成物であって、前記組成物は、850μm未満で106μm以上の粒子が全体の95重量%以上で且つ、粒度分布の対数標準偏差(σ<sub>g</sub>)が0.45以下であることを特徴とする吸水性樹脂組成物である。

また、吸水性樹脂組成物の主成分である粒子状吸水性樹脂(A)の含有量は、吸水性樹脂組成物に対して、70重量%以上、好ましくは80重量%以上、さらに好ましくは90重量%以上、最も好ましくは95重量%以上である。

さらに本発明に係る吸水性樹脂組成物は、多価金属成分が、表面処理された粒子状吸水性樹脂の表面近傍に存在することが重要であることも見出した。また、吸水性樹脂の粒子の表面近傍に存在する多価金属成分の特定は、実施例に後述する多価金属成分の抽出率によって表わすことができる。

【0028】

高湿下での吸湿ブロッキング性を改善し、著しく優れた通液・液拡散性を図るため、多価金属成分の抽出率の範囲は、6.0重量%以上、かつ、100重量%未満、好ましくは、10.0重量%以上、かつ、90.0重量%以下、さらに好ましくは、15.0重量%以上、かつ、85.0重量%以下である。

【0029】

多価金属成分の抽出率が100重量%とは、多価金属成分を吸水性樹脂に対してドライブレンドで混合する場合である。これでは、多価金属化合物を吸水性樹脂表面に均一に混合できないことから高湿下での吸湿ブロッキング性を改善することができない。また、多価金属成分の抽出率が6.0重量%未満の場合は、多価金属成分が吸水性樹脂の内部まで浸透する。そのために、高湿下での吸湿ブロッキング性を改善することができず、更には通液・液拡散性の向上も見られない。

【0030】

本発明の吸水性樹脂組成物の吸湿ブロッキング性は、吸湿ブロッキング率で表され、実験方法等後述するが、25℃、相対湿度90%の1時間の条件下での吸湿ブロッキング率が、40重量%以下、好ましくは30重量%以下、さらに好ましくは20重量%以下、最も好ましくは10重量%以下である。吸湿ブロッキング率が、40重量%を超える場合は、高湿下において、吸水性樹脂組成物の取り扱い性が悪く、後述する衛生材料向けの薄型吸収体の作成時などに、製造プラントで、吸水性樹脂組成物および／または吸水性樹脂粒子が、搬送パイプ内で凝集し詰まりを発生させたり、親水性纖維と均一に混合できないという問題が生じる可能性がある。

【0031】

また、本発明の吸水性樹脂組成物の通液性及び液拡散性は、特表平9-509591に記されている食塩水流れ誘導性(SFC; SFCは加圧下の通液速度を示す指標である)で表される。食塩水流れ誘導性(SFC)が $30 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \cdot \text{s} / \text{g}$ 以上が好ましく、 $70 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \cdot \text{s} / \text{g}$ 以上がより好ましく、 $100 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \cdot \text{s} / \text{g}$ 以上がさらに好ましく、 $120 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \cdot \text{s} / \text{g}$ 以上が特に好ましく、 $140 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \cdot \text{s} / \text{g}$ 以上が最も好ましい。

【0032】

本発明の吸水性樹脂組成物において、吸湿ブロッキング性、通液・液拡散性の改善には、吸水性樹脂組成物の粒度分布が重要であることも見出した。具体的には、吸水性樹脂組成物は、重量平均粒子径が150～800μm、好ましくは200～600μm、より好

ましくは300～500μmの範囲が好適に用いられる。また、850μm未満で106μm以上の粒子が、粒子状吸水性樹脂（A）全体に対して、95重量%以上、好ましくは、97重量%以上、さらに好ましくは、99重量%以上であり、かつ、粒度分布の対数標準偏差（ $\sigma_d$ ）が0.45以下、さらに好ましくは、0.40以下、より好ましくは、0.35以下、最も好ましくは、0.30以下である。また、対数標準偏差（ $\sigma_d$ ）は0.20以上であることが好ましい。粒度分布の対数標準偏差（ $\sigma_d$ ）が小さいほど粒度分布が狭いことをあらわす。

尚、850μm未満で106μm以上の粒子が、粒子状吸水性樹脂（A）全体に対して95重量%未満となるのは、850μm以上と106μm未満の吸水性樹脂が多い時を考えられるが、850μm以上の吸水性樹脂が多いと、オムツ等の衛生材料を使用したときにゴツゴツ感があり、106μm未満の吸水性樹脂が多いと、吸水性樹脂がオムツ等の衛生材料の表面材（トップシート、透液性シートとも呼ぶ）を通過してしまう可能性があるため好ましくない。また、対数標準偏差（ $\sigma_d$ ）が0.20未満の場合は、生産性が著しく低下してしまうため、コストに見合った吸湿プロッキング性の改善効果が得られない場合がある。0.45を超える場合には、粒度分布が広がりすぎて、目的とする吸湿プロッキング性、通液・液拡散性が得られない可能性がある。

本発明に係る吸水性樹脂組成物は、0.90重量%食塩水に対する無加圧下で30分の吸収倍率（CRC）は、好ましくは40g/g以下、より好ましくは35g/g以下、さらに好ましくは31g/g以下、特に好ましくは29g/g以下、最も好ましくは27g/g以下とされる。CRCが40g/gより大きいと、吸水性樹脂がゲルプロッキングを引き起こすことから、目的とする通液・液拡散性が得られない可能性がある。

また、0.90重量%食塩水に対する0.7psi(4.83kPa)の加圧下での1時間の吸収倍率（AAP）が好ましくは20g/g以上、より好ましくは21g/g以上、さらに好ましくは23g/g以上、特に好ましくは25g/g以上とされる。紙おむつ等の実使用では、吸収体および/または吸水性物品に、紙おむつ着用者の体重がかかる場合がある。加圧下での吸収倍率（AAP）が20g/g未満では、吸水性樹脂組成物に体重などの荷重がかかった場合、尿などの液体の吸収力が劣るため、紙おむつでの実使用で、漏れ、肌のかぶれ等の問題を引き起こす可能性がある。

さらに、本発明の吸水性樹脂組成物の形状、固形分（含水率）、水可溶分量などは前述の範囲であり、その水可溶分は好ましくは25重量%以下、より好ましくは20重量%以下、さらに好ましくは15重量%以下とされる。

### 【0033】

本発明の吸水性樹脂組成物は紙おむつ、生理用ナプキン、失禁パッド、医療用パッド等の衛生材料に使用される。その場合（a）着用者の体に隣接して配置される液体透過性のトップシート、（b）着用者の身体から遠くに、着用者の衣類に隣接して配置される、液体に対して不透過性のバックシート、および（c）トップシートとバックシートの間に配置された吸水体を含んでなる構成で使用されることが好ましい。吸水体は二層以上であっても良いし、パルプ層などとともに用いても良い。吸収体とは、必要により纖維基材などを含み成型された吸収層を指す。なお、用いられる纖維基材としては、親水性纖維、例えば、粉碎された木材パルプ、その他、コットンリンターや架橋セルロース纖維、レーヨン、綿、羊毛、アセテート、ビニロン等を例示できる。好ましくはそれらをエアレイドしたものである。

本発明の吸水性樹脂組成物は、高湿下でも粒子同士の凝集がなく、かつ、優れた通液・液拡散性を示すものである。優れた吸湿プロッキング性を示すことから、高湿下においても、吸収体製造時に、パイプへの付着および/またはつまり等のトラブルの発生なしに、衛生材料を生産することができる。通液・液拡散性にも優れていることから、従来のものよりも、吸収体の吸水性樹脂組成物と親水性纖維との合計重量に対する吸水性樹脂組成物の含有量（コア濃度）を上げることが可能となり、非常に薄型の衛生材料を生産することができる。

### 【実施例】

## 【0034】

以下、実施例及び比較例により、本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、吸水性樹脂および吸水性樹脂組成物の諸性能は以下の方法で測定した。また、特別に条件の記載がない部分においては、全ての作業を室温（23±2°C）、湿度50RH%の条件下で行った。

## (a) 吸収倍率 (CRCと略す)

吸水性樹脂（または吸水性樹脂組成物）0.20gを不織布製の袋（60mm×60mm）に均一に入れ、25°Cに調温した0.9重量%塩化ナトリウム水溶液（生理食塩水）中に浸漬した。30分後に袋を引き上げ、遠心分離機を用いて250Gで3分間水切りを行った後、袋の重量W2（g）を測定した。また、同様の操作を吸水性樹脂を用いないで行い、そのときの重量W1（g）を測定した。そして、これら重量W1、W2から、次式、

$$\text{吸収倍率 (g/g)} = ((\text{重量W2 (g)} - \text{重量W1 (g)}) / \text{吸水性樹脂の重量 (g)}) - 1$$

に従って吸収倍率（g/g）を算出した。

## (b) 加圧下の拡散吸収倍率 (AAPと略す)

吸水性樹脂（または吸水性樹脂組成物）の拡散吸収倍率については、特開平8-5731に記載されている測定装置および手順に従い、60分間にわたって4.83kPa（0.7psi）の圧力下で吸水剤組成物が吸収した生理食塩水の重量W3（g）を測定した。そして、上記の重量W3から、次式、

$$\text{加圧下の拡散吸収倍率 (g/g)} = \text{重量W3 (g)} / \text{吸水剤組成物の重量 (g)}$$

に従って、吸収開始から60分後の拡散吸収倍率（g/g）を算出した。

## 【0035】

## c) 食塩水流れ誘導性 (SFCと略す)

特表平9-509591の食塩水流れ誘導性 (SFC) 試験に準じて行った。

## 【0036】

図1に示す装置を用い、容器40に均一に入れた吸水性樹脂組成物（0.900g）を人工尿（1）中で0.3psi（2.07kPa）の加圧下、60分間膨潤（食塩水流れ誘導性 (SFC) 保持率測定の際には120分）させ、ゲル44のゲル層の高さを記録し、次に0.3psi（2.07kPa）の加圧下、0.69重量%塩化ナトリウム水溶液33を、一定の静水圧でタンク31から膨潤したゲル層を通液させた。コンピューターと天秤を用い、時間の関数として20秒間隔でゲル層を通過する液体量を10分間記録した。膨潤したゲル44（の主に粒子間）を通過する流速Fs(t)は増加重量(g)を増加時間(s)で割ることによりg/sの単位で決定した。一定の静水圧と安定した流速が得られた時間をtsとし、tsと10分間の間に得たデータだけを流速計算に使用して、tsと10分間の間に得た流速を使用してFs(t=0)の値、つまりゲル層を通る最初の流速を計算した。Fs(t=0)はFs(t)対時間の最小2乗法の結果をt=0に外挿することにより計算した。

## 食塩水流れ誘導性

$$= (F_s(t=0) \times L_0) / (\rho \times A \times \Delta P)$$

$$= (F_s(t=0) \times L_0) / 139506$$

ここで、

Fs(t=0) g/sで表した流速

L0 : cmで表したゲル層の高さ

$\rho$  : NaCl溶液の密度 (1.003 g/cm<sup>3</sup>)

A : セル41中のゲル層上側の面積 (28.27 cm<sup>2</sup>)

$\Delta P$  : ゲル層にかかる静水圧 (4920 dyne/cm<sup>2</sup>)

および食塩水流れ誘導性 (SFC) の単位は (10<sup>-7</sup> × cm<sup>3</sup> × s × g<sup>-1</sup>) である。

## 【0037】

図1に示す装置としては、タンク31には、ガラス管32が挿入されており、ガラス管

32の下端は、0.69重量%塩化ナトリウム水溶液33をセル41中の膨潤ゲル44の底部から、5cm上の高さに維持できるように配置した。タンク31中の0.69重量%塩化ナトリウム水溶液33は、コック付きL字管34を通じてセル41へ供給された。セル41の下には、通過した液を補集する容器48が配置されており、補集容器48は上皿天秤49の上に設置されていた。セル41の内径は6cmであり、下部の底面にはNo.400ステンレス製金網(目開き38μm)42が設置されていた。ピストン46の下部には液が通過するのに十分な穴47があり、底部には吸水性樹脂組成物あるいはその膨潤ゲルが、穴47へ入り込まないように透過性の良いガラスフィルター45が取り付けてあった。セル41は、セルを乗せるための台の上に置かれ、セルと接する台の面は、液の透過を妨げないステンレス製の金網43の上に設置した。

#### 【0038】

人工尿(1)は、塩化カルシウムの2水和物0.25g、塩化カリウム2.0g、塩化マグネシウムの6水和物0.50g、硫酸ナトリウム2.0g、りん酸2水素アンモニウム0.85g、りん酸水素2アンモニウム0.15g、および、純水994.25gを加えたものを用いた。

##### (d) 吸湿ブロッキング率(重量%)

吸水性樹脂(または吸水性樹脂組成物)2gを底面の内径50mm、高さ10mmのポリプロピレン製カップの底に均一に散布し、あらかじめ25℃、相対湿度90%に調整した恒温恒湿器(タバイエスペック製PLATI00US LUCIFER PL-2G)にすばやく入れ、60分間放置した。その後、吸湿した吸水性樹脂を直径7.5cm、目開き2000μmのJIS標準ふるいに移し、振動分級器(IIDA SIEVE SHAKER、TYPE:ES-65型、SER. No. 0501)により5分間ふるい、ふるい上に残存した吸水性樹脂の重量W4(g)およびふるいを通過した吸水性樹脂の重量W5(g)を測定した。尚、吸水性樹脂を恒温恒湿器から取り出してから重量W4、W5(g)を測定するまでの作業を10分以内で行った。

$$\text{吸湿ブロッキング率(重量\%)} = \frac{\text{重量W4(g)}}{(\text{重量W4(g)} + \text{重量W5(g)})} \times 100$$

上に示した式により吸湿ブロッキング率(重量%)を算出した。吸湿ブロッキング率が低いほど、吸湿ブロッキング性に優れている。

##### (e) 粒度分布の対数標準偏差(σ<sub>g</sub>)

吸水性樹脂粒子または吸水剤を目開き850μm、710μm、600μm、500μm、425μm、300μm、212μm、150μm、45μmなどのJIS標準ふるいで篩い分けし、残留百分率Rを対数確率紙にプロットした。そこで、X1をR=84.1%、X2を15.9%の時のそれぞれの粒径とすると、対数標準偏差(σ<sub>g</sub>)は下記の式で表され、σ<sub>g</sub>の値が小さいほど粒度分布が狭いことを意味する。

#### 【0039】

$$\sigma_g = 0.5 \times \ln(X_2/X_1)$$

粒度分布における対数標準偏差(σ<sub>g</sub>)を測定する際の分級方法は、吸水性樹脂粒子または吸水剤10.0gを、目開き850μm、710μm、600μm、500μm、425μm、300μm、212μm、150μm、106μmのJIS標準ふるい(THE IIDA TESTING SIEVE:径8cm)に仕込み、振動分級器(IIDA SIEVE SHAKER、TYPE:ES-65型、SER. No. 0501)により、5分間、分級を行った。

##### (f) 多価金属成分抽出率(重量%)

###### ・吸水性樹脂に含まれる多価金属成分の定量方法

260mlの容量のポリプロピレン製ビーカーに吸水性樹脂組成物1.0gを秤取り、生理食塩水(0.9重量%NaCl水溶液)190.0gおよび2Nの塩酸10.0gを加え、室温下30分間攪拌した。攪拌後、上澄み液をクロマトディスク(GLクロマトディスク25A、ジーエルサイエンス株式会社)でろ過し、ろ液をプラズマ発光分光分析(堀場製作所製、ULTIMA)で分析することにより多価金属成分濃度を求めた。なお、検

量線は既知量の多価金属成分を含む生理食塩水により作成した。求められた多価金属成分濃度より、吸水性樹脂組成物中の多価金属成分濃度は次の式で表される。

吸水性樹脂組成物中の多価金属成分濃度（重量%）＝（溶液中の多価金属成分濃度（重量%））×200

・多価金属成分抽出率測定方法

1. 0重量%8-キノリノール（和光純薬工業株式会社より入手）のメタノール溶液95gと純水5gとを混合し溶液Aを、またメタノール95gと純水5gとを混合し溶液Bを調整した。

【0040】

260mlポリプロピレン製容器に35mmのテフロン（登録商標）回転子を入れ、吸水性樹脂組成物5g、溶液A 25gを秤取った。容器を密閉し、マグネットイクスターを用いて室温下20時間攪拌した。その上澄み液をポリプロピレン製シリングで5ml吸い取り、クロマトディスク（GLクロマトディスク25A、ジーエルサイエンス株式会社）を溶液を測り取ったシリングに取り付け、ポリプロピレン製容器にろ液を入れた。そのろ液の一部をプラスチック製の1cmセルに移し、分光光度計（日立レシオビーム分光光度計U-1100形）を用いて、多価金属成分と8-キノリノールが錯体形成し、特定の波長の吸光度を測定した。例えば、多価金属成分がアルミニウムの場合、380nmである。以後、便宜上、特定の波長を、多価金属成分がアルミニウムの場合として説明する。ろ液の380nmの吸光度が分光光度計の測定限界を超えた場合は、ろ液を溶液Bで薄めて吸光度が分光光度計の測定可能範囲に入るようにして測定した。

また、多価金属成分が100重量%抽出された時の吸光度として、多価金属成分が100重量%抽出された時と同量の多価金属成分が存在するように多価金属化合物を溶液Aに溶かしたもの380nmの吸光度も測定した（吸水性樹脂組成物中の多価金属成分濃度は別途上記の方法で求めた）。

多価金属成分の抽出率は以下の式によって求めた。

多価金属成分の抽出率（重量%）＝（（ろ液の380nmの吸光度）－（溶液Aの380nmの吸光度））/（多価金属成分が100重量%抽出された時の380nmの吸光度）×100

（g）加湿ブロッキング率（重量%）

本発明においては、以下の測定方法によって求められた加湿ブロッキング率を、前駆体（D）の加湿ブロッキング性の指標とする。

粒子状吸水性樹脂（A）100gと、それに対応する量の多価金属化合物（C）の水溶液および／または有機表面二次架橋剤（B）とを1分間で混合し、前駆体（D）を得た。混合開始時から5分後、前駆体（D）10.0gを直径7.5cm、目開き1000μmのJIS標準ふるいに移し、振動分級器（IIDA SIEVE SHAKER、TYPE：ES-65型、SER. No. 0501）により10秒間ふるい、ふるい上に残存した吸水性樹脂の重量W6（g）およびふるいを通過した吸水性樹脂の重量W7（g）を測定した。

加湿ブロッキング率（重量%）＝重量W6（g）/（重量W6（g）+重量W7（g））×100

上に示した式により加湿ブロッキング率（重量%）を算出した。加湿ブロッキング率が高いほど、前駆体（D）の加湿ブロッキング性に優れている。

＜参考例1＞

シグマ型羽根を2本有する内容積10リットルのジャケット付きステンレス型双腕型ニーダーに蓋を付けて形成した反応器中で、71.3モル%の中和率を有するアクリル酸ナトリウムの水溶液5438g（単量体濃度39重量%）にポリエチレングリコールジアクリレート11.7g（0.10モル%）を溶解させて反応液とした。次にこの反応液を窒素ガス雰囲気下で、30分間脱気した。続いて、反応液に10重量%過硫酸ナトリウム水溶液29.34gおよび0.1重量%L-アスコルビン酸水溶液24.45gを攪拌しながら添加したところ、およそ1分後に重合が開始した。そして、生成したゲルを粉碎しながら

ら、20～95℃で重合を行い、重合が開始して30分後に含水ゲル状架橋重合体を取り出した。得られた含水ゲル状架橋重合体は、その径が約5mm以下に細分化されていた。この細分化された含水ゲル状架橋重合体を50メッシュ（目開き300μm）の金網上に広げ、175℃で50分間熱風乾燥した。このようにして、不定形で、容易に粉碎される粒子状や粉末状や粒子状乾燥物凝集体の吸水性樹脂（A）を得た。

#### 【0041】

得られた吸水性樹脂（A）をロールミルを用いて粉碎し、さらに目開き850μm JIS標準篩で分級した。次に、前記の操作で850μmを通過した粒子を目開き150μmのJIS標準篩で分級することで、目開き150μmのJIS標準篩を通過した吸水性樹脂を除去した。このようにして粒子状の吸水性樹脂（A1）を得た。

#### 【0042】

また、同様に得られた吸水性樹脂（A）をロールミルを用いて粉碎し、さらに目開き710μm JIS標準篩で分級した。次に、前記の操作で710μmを通過した粒子を目開き150μmのJIS標準篩で分級することで、目開き150μmのJIS標準篩を通過した吸水性樹脂粒子を除去した。このようにして粒子状の吸水性樹脂（A2）を得た。

#### 【0043】

また、同様に得られた吸水性樹脂（A）をロールミルを用いて粉碎し、さらに目開き600μm JIS標準篩で分級した。次に、前記の操作で600μmを通過した粒子を目開き150μmのJIS標準篩で分級することで、目開き150μmのJIS標準篩を通過した吸水性樹脂粒子を除去した。このようにして粒子状の吸水性樹脂（A3）を得た。

#### 【0044】

##### （実施例1）

前記参考例1で得られた吸水性樹脂（A1）100gを1,4-ブタンジオール0.3g、プロピレングリコール0.3g、純水1.5g、硫酸アルミニウム14水和物1.0gの混合液からなる表面処理剤を均一に混合し、前駆体（1）を得た。得られた前駆体（1）を180℃で30分間加熱処理した。さらに、その粒子を目開き850μmのJIS標準篩を通過するまで解碎し、吸水性樹脂組成物（1）を得た。吸水性樹脂組成物（1）の諸物性を測定した結果を表2に示した。

#### 【0045】

##### （実施例2）

前記参考例1で得られた吸水性樹脂（A1）100gをエチレングリコール1.0g、純水2.0g、塩化アルミニウム6水和物0.8gの混合液からなる表面処理剤を均一に混合した後、混合物を200℃で25分間加熱処理した。さらに、その粒子を目開き850μmのJIS標準篩を通過するまで解碎し、吸水性樹脂組成物（2）を得た。吸水性樹脂組成物（2）の諸物性を測定した結果を表2に示した。

#### 【0046】

##### （比較例1）

前記参考例1で得られた吸水性樹脂（A1）100gに1,4-ブタンジオール0.3g、プロピレングリコール0.3g、純水4g、硫酸アルミニウム14水和物1.0gの混合液からなる表面処理剤を均一に混合した後、混合物を180℃で30分間加熱処理した。さらに、その粒子を目開き850μmのJIS標準篩を通過するまで解碎し、比較吸水性樹脂組成物（1）を得た。比較吸水性樹脂組成物（1）の諸物性を測定した結果を表2に示した。

#### 【0047】

##### （比較例2）

特表2002-539281（WO00/53644）に記載の実施例を参考に以下の実験を行った。

#### 【0048】

前記参考例1で得られた吸水性樹脂（A1）100gにエチレングリコール1.0g、純水3.0g、硫酸アルミニウム14水和物0.5gの混合液からなる表面処理剤を均一

に混合し、比較前駆体（2）を得た。得られた比較前駆体（2）を混合物を180℃で30分間加熱処理した。さらに、その粒子を目開き850μmのJIS標準篩を通過するまで解碎し、比較吸水性樹脂組成物（2）を得た。比較吸水性樹脂組成物（2）の諸物性を測定した結果を表2に示した。

【0049】

（比較例3）

前記参考例1で得られた吸水性樹脂（A1）100gにエチレングリコール1.0g、純水3.0gの混合液からなる表面処理剤を均一に混合した後、混合物を180℃で30分間加熱処理した。さらに、その粒子を目開き850μmのJIS標準篩を通過するまで解碎し、比較吸水性樹脂組成物（3）を得た。比較吸水性樹脂組成物（3）の諸物性を測定した結果を表2に示した。

【0050】

これらの表面処理の効果を明らかにする実験は、吸水性樹脂（A）のような同じ前駆体を用いて、その効果を比較することが好ましい。例えば、前駆体の粒度分布が変化してしまうと、SFCのような粒度に依存するパラメータの評価が正しく行えなくなる可能性がある。また、SFCで表される吸水性樹脂の性能を比較する際には、同程度のCRCを有している吸水性樹脂でSFCを比較することが好ましい。

【0051】

表2から、表面処理剤中の多価金属成分（アルミニウム）濃度が高い実施例（1）で得られた吸水性樹脂組成物（1）は、比較例（1）で得られた比較吸水性樹脂組成物（1）と比べて、同様のCRCを有し、SFC・AAPともに非常に高いレベルである。また吸湿ブロッキング率（B.R.）においても、実施例（1）で得られた吸水性樹脂組成物（1）の方が比較吸水性樹脂組成物（1）と比べて値が低く、吸湿ブロッキング性に優れています。

【0052】

本発明によって、従来の技術で得られるものとくらべて、表面処理剤中の多価金属成分濃度を上げることで、同様の吸収能力（CRC）を維持しながら、非常に高いレベルの食塩水流れ誘導性（SFC）および吸湿ブロッキング性を有する吸水性樹脂組成物を得ることに成功した。

【0053】

比較例3で得られた比較吸水性樹脂組成物（3）は、有機二次架橋剤のみでは十分な物性が得られないことを、示している。つまり、同様のCRCを有しているが、得られるSFCおよび吸湿ブロッキング性は非常に低いレベルであり、十分な性能を有していない。

【0054】

（実施例3）

前記参考例1で得られた吸水性樹脂（A2）100gを1,4-ブタンジオール0.3g、プロピレングリコール0.3g、純水1g、硫酸アルミニウム14～18水和物0.5g（重量平均粒子径165μm、比重0.86g/cm<sup>3</sup>、0℃純水への溶解度4.6%重量%）の混合液からなる表面処理剤を均一に混合した後、混合物を180℃で30分間加熱処理した。さらに、その粒子を目開き710μmのJIS標準篩を通過するまで解碎し、吸水性樹脂組成物（3）を得た。吸水性樹脂組成物（3）の諸物性を測定した結果を表3に示した。

【0055】

（実施例4）

前記参考例1で得られた吸水性樹脂（A2）100gをエチレンカーボネート0.7g、硫酸アルミニウム18水和物1.5gを80℃まで加熱した純水2.2gに溶かした溶液からなる表面処理剤を均一に混合し、前駆体（4）を得た。得られた前駆体（4）を180℃で30分間加熱処理した。さらに、その粒子を目開き710μmのJIS標準篩を通過するまで解碎し、吸水性樹脂組成物（4）を得た。吸水性樹脂組成物（4）の諸物性を測定した結果を表3に示した。

## 【0056】

(比較例4)

前記参考例1で得られた吸水性樹脂(A2)100gに1,4-ブタンジオール0.3g、プロピレングリコール0.3g、純水2.73g、硫酸アルミニウム14~18水和物0.5g(重量平均粒子径165μm、嵩比重0.86g/cm<sup>3</sup>、0℃純水への溶解度46.4重量%)の混合液からなる表面処理剤均一に混合し、比較前駆体(4)を得た。得られた比較前駆体(4)を180℃で30分間加熱処理した。さらに、その粒子を目開き710μmのJIS標準篩を通過するまで解碎し、比較吸水性樹脂組成物(4)を得た。比較吸水性樹脂組成物(4)の諸物性を測定した結果を表3に示した。

## 【0057】

(比較例5)

特表2002-538275(WO00/53664)に記載の実施例を参考に以下の実験を行った。

## 【0058】

前記参考例1で得られた吸水性樹脂(A2)100gにエチレンカーボネート0.7g、純水2.2g、硫酸アルミニウム18水和物0.8gの混合液からなる表面処理剤を均一に混合した後、混合物を180℃で30分間加熱処理した。さらに、その粒子を目開き710μmのJIS標準篩を通過するまで解碎し、比較吸水性樹脂組成物(5)を得た。比較吸水性樹脂組成物(5)の諸物性を測定した結果を表3に示した。

## 【0059】

表3の実施例(4)と比較例(5)は炭酸エチレンを有機二次架橋剤として用い、さらに表面処理剤中の多価金属成分の濃度を変化させたものを比較した結果である。溶液が常温のとき、硫酸アルミニウムの溶解度から実施例(4)で用いた組成の処理剤を作成することは困難である。そのため、実施例(4)では処理剤の温度を80度まで上げることで多価金属成分濃度が高い処理剤を作成した。これによって得られた吸水性樹脂組成物(4)は比較例(5)で得られた比較吸水性樹脂組成物(5)よりも、食塩水流れ誘導性(SC)、吸湿流動性共に非常に優れていた。

## 【0060】

(実施例5)

前記参考例1で得られた吸水性樹脂(A3)100gを1,4-ブタンジオール0.3g、プロピレングリコール0.3g、純水1.5g、硫酸アルミニウム14~18水和物1.0g(重量平均粒子径165μm、嵩比重0.86g/cm<sup>3</sup>、0℃純水への溶解度46.4重量%)の混合液からなる表面処理剤を均一に混合し、前駆体(5)を得た。得られた前駆体(5)を180℃で30分間加熱処理した。さらに、その粒子を目開き600μmのJIS標準篩を通過するまで解碎し、吸水性樹脂組成物(5)を得た。吸水性樹脂組成物(5)の諸物性を測定した結果を表4に示した。

## 【0061】

(実施例6)

前記参考例1で得られた吸水性樹脂(A3)100gを1,4-ブタンジオール0.3g、プロピレングリコール0.3g、純水1g、硫酸アルミニウム14~18水和物0.5g(重量平均粒子径165μm、嵩比重0.86g/cm<sup>3</sup>、0℃純水への溶解度46.4重量%)の混合液からなる表面処理剤を均一に混合した後、混合物を180℃で30分間加熱処理した。さらに、その粒子を目開き600μmのJIS標準篩を通過するまで解碎し、吸水性樹脂組成物(6)を得た。吸水性樹脂組成物(6)の諸物性を測定した結果を表4に示した。

## 【0062】

(実施例7)

前記参考例1で得られた吸水性樹脂(A3)100gをエチレングリコール1.0g、純水2.0g、塩化アルミニウム6水和物0.8gの混合液からなる表面処理剤を均一に混合した後、混合物を210℃で20分間加熱処理した。さらに、その粒子を目開き600μmのJIS標準篩を通過するまで解碎し、吸水性樹脂組成物(7)を得た。吸水性樹脂組成物(7)の諸物性を測定した結果を表4に示した。

0  $\mu$ mのJIS標準篩を通過するまで解碎し、吸水性樹脂組成物（7）を得た。吸水性樹脂組成物（7）の諸物性を測定した結果を表4に示した。

【0063】

（実施例8）

前記参考例1で得られた吸水性樹脂（A2）100gをエチレンカーボネート0.7g、硫酸アルミニウム18水和物1.2gを60℃まで加熱した純水2.2gに溶かした溶液からなる表面処理剤を均一に混合した後、混合物を180℃で30分間加熱処理した。さらに、その粒子を目開き710  $\mu$ mのJIS標準篩を通過するまで解碎し、吸水性樹脂組成物（8）を得た。吸水性樹脂組成物（8）の諸物性を測定した結果を表3に示した。

【0064】

（比較例6）

前記参考例1で得られた吸水性樹脂（A3）100gに1,4-ブタンジオール0.3g、プロピレングリコール0.3g、純水4.0g、硫酸アルミニウム14～18水和物1.0g（重量平均粒子径165  $\mu$ m、嵩比重0.86 g/cm<sup>3</sup>、0℃純水への溶解度46.4重量%）の混合液からなる表面処理剤を均一に混合した後、混合物を180℃で30分間加熱処理した。さらに、その粒子を目開き600  $\mu$ mのJIS標準篩を通過するまで解碎し、比較吸水性樹脂組成物（6）を得た。比較吸水性樹脂組成物（6）の諸物性を測定した結果を表4に示した。

【0065】

（比較例7）

前記参考例1で得られた吸水性樹脂（A3）100gに1,4-ブタンジオール0.32g、プロピレングリコール0.25g、純水2.73g、硫酸アルミニウム14～18水和物0.5g（重量平均粒子径165  $\mu$ m、嵩比重0.86 g/cm<sup>3</sup>、0℃純水への溶解度46.4重量%）の混合液からなる表面処理剤均一に混合し、比較前駆体（7）を得た。得られた比較前駆体（7）を180℃で30分間加熱処理した。さらに、その粒子を目開き600  $\mu$ mのJIS標準篩を通過するまで解碎し、比較吸水性樹脂組成物（7）を得た。比較吸水性樹脂組成物（7）の諸物性を測定した結果を表4に示した。

【0066】

（比較例8）

特表2002-538275（WO00/53664）に記載の実施例を参考に以下の実験を行った。

【0067】

前記参考例1で得られた吸水性樹脂（A3）100gにエチレンカーボネート0.7g、純水2.2g、硫酸アルミニウム18水和物0.8gの混合液からなる表面処理剤を均一に混合した後、混合物を180℃で30分間加熱処理した。さらに、その粒子を目開き600  $\mu$ mのJIS標準篩を通過するまで解碎し、比較吸水性樹脂組成物（8）を得た。比較吸水性樹脂組成物（8）の諸物性を測定した結果を表4に示した。

【0068】

（比較例9）

前記参考例1で得られた吸水性樹脂（A3）100gに1,4-ブタンジオール0.32g、プロピレングリコール0.5g、純水2.73g、の混合液からなる表面処理剤均一に混合し、比較前駆体（9）を得た。得られた比較前駆体（9）を180℃で35分間加熱処理した。さらに、その粒子を目開き600  $\mu$ mのJIS標準篩を通過するまで解碎し、比較吸水性樹脂組成物（9）を得た。比較吸水性樹脂組成物（9）の諸物性を測定した結果を表4に示した。

【0069】

（比較例10）

前記参考例1で得られた吸水性樹脂（A3）100gに1,4-ブタンジオール0.32g、プロピレングリコール0.5g、イソプロピルアルコール0.5g、純水2.73g、の混合液からなる表面処理剤均一に混合し、比較前駆体（10）を得た。得られた比

較前駆体（10）を190℃で30分間加熱処理した。さらに、その粒子を目開き600μmのJIS標準篩を通過するまで解碎し、比較吸水性樹脂組成物（10）を得た。比較吸水性樹脂組成物（10）の諸物性を測定した結果を表4に示した。

【0070】

表4の結果から、本発明によって得られる吸水性樹脂組成物は、従来の技術で得られるものとくらべて、表面処理剤中の多価金属成分濃度を上げることで、同様の吸収能力（CRC）を維持しながら、非常に高いレベルの食塩水流れ誘導性（SFC）および吸湿ブロッキング性を有する吸水性樹脂組成物を得ることに成功した。

【0071】

また、前駆体、比較前駆体の加湿ブロッキング率（重量%）の測定結果を、対応する吸水性樹脂組成物の諸物性と共に表5に示した。

【0072】

表5の結果から、加湿ブロッキング率が小さい方が吸水性樹脂組成物のSFC、吸湿流动性は共に高いレベルである。このことから、加湿ブロッキング率の値を下げることで、同様の吸収能力（CRC）を維持しながら、非常に高いレベルの食塩水流れ誘導性（SFC）および吸湿ブロッキング性を有する吸水性樹脂組成物を得ることに成功した。

【0073】

【表1】

吸水性樹脂	A1	A2	A3
D50 ( $\mu\text{m}$ )	480	322	322
$\sigma\zeta$	0.388	0.380	0.359
粒度分布			
850 $\mu\text{m}$ 以上(重量%)	0.0	0.0	0.0
850~710 $\mu\text{m}$ 以上(重量%)	2.5	0.1	0.0
710~600 $\mu\text{m}$ 以上(重量%)	25.5	0.8	0.0
600~500 $\mu\text{m}$ 以上(重量%)	18.3	6.9	2.7
500~425 $\mu\text{m}$ 以上(重量%)	14.8	11.6	19.2
425~300 $\mu\text{m}$ 以上(重量%)	21.7	39.3	36.2
300~212 $\mu\text{m}$ 以上(重量%)	10.9	24.4	26.6
212~150 $\mu\text{m}$ 以上(重量%)	4.1	10.6	12.6
150~45 $\mu\text{m}$ 以上(重量%)	2.0	5.9	2.6
45 $\mu\text{m}$ 以下(重量%)	0.2	0.4	0.1
合計(重量%)	100.0	100.0	100.0

(A $\mu\text{m}$ 以上)は分級操作後に目開きA $\mu\text{m}$ の篩の上に残存した吸水性樹脂を示す。  
 (B $\mu\text{m}$ 以下)は分級操作後に目開きB $\mu\text{m}$ の篩を通過した吸水性樹脂を示す。  
 (C~D $\mu\text{m}$ )は分級操作後に目開きC $\mu\text{m}$ の篩を通過し、目開きD $\mu\text{m}$ の篩の上に残存した吸水性樹脂を示す。

【0074】

【表2】

実施例番号	吸水性樹脂組成物	反応条件	表面処理部組成		S/T-[M] 重量%	CRC g/g	SFC m <sup>2</sup> /g	AAP g/g	B.R. 重量%	M 重量%
			吸水性樹脂(A)	吸水性樹脂(B)						
参考例1	吸水性樹脂(A)				33.0					
実施例1	吸水性樹脂組成物(1)	180°C, 30分	BD/PG/W/ASH14W = 0.3/0.3/1.5/1.0	2.93	28.2	143	23.5	16.3	8.8	
実施例2	吸水性樹脂組成物(2)	200°C, 25分	EG/W/AlCl <sub>3</sub> ·6W = 1/2/0.8	2.35	28.0	135	24.3	25.3	7.4	
比較例1	比較吸水性樹脂組成物(1)	180°C, 30分	BD/PG/W/ASH14W = 0.3/0.3/4/1.0	1.62	28.4	108	22.0	62.2	5.5	
比較例2	比較吸水性樹脂組成物(2)	180°C, 30分	EG/W/ASH14W = 1/3/0.5	1.01	28.0	98	22.5	70.8	2.9	
比較例3	比較吸水性樹脂組成物(3)	180°C, 30分	EG/W = 1/3		28.1	62	24.1	98.1		

W:純水

B.R.:吸湿プロッキング率(重量%)

S/T-[M]:多価金属化合物(C)の水溶液中に含まれる多価金属成分の濃度(重量%)

M:多価金属成分抽出率(重量%)

【0075】

BD:1,4-ブタンジオール

PG:プロピレングリコール

EG:エチレングリコール

ASH14W:硫酸アルミニウム14水和物

AlCl<sub>3</sub>·6W:塩化アルミニウム6水和物

【表3】

実施例番号	吸水性樹脂組成物	反応条件	表面処理剤組成		S/T-[M] E/G [ml·ml <sup>-1</sup> ·g <sup>-1</sup> ]	CRC E/G	SFC E/G	AAP E/G	B.R. E/G	M 重量%
			吸水性樹脂(A)に対する重量%	吸水性樹脂(A)に対する重量%						
実施例3	吸水性樹脂組成物(3)	180°C, 30分	BD/PG/W/ASH14-18W = 0.3/0.3/1/0.5	2.04	27.0	147	23.5	23.0	6.8	
実施例4	吸水性樹脂組成物(4)	180°C, 30分	EC/N/ASH18W = 0.7/2.2/1.5	2.76	27.1	153	22.2	18.0	10.3	
比較例4	比較吸水性樹脂組成物(4)	180°C, 30分	BD/PG/W/ASH14-18W = 0.3/0.3/2.73/0.5	1.12	27.2	104	22.5	78.2	3.8	
比較例5	比較吸水性樹脂組成物(5)	180°C, 30分	EC/W/ASH18W = 0.7/2.2/0.8	1.75	27.0	118	21.3	48.4	5.6	

W: 純水

B.R.: 吸湿プロッキング率(重量%)

S/T-[M]: 多価金属化合物(C)の水溶液中に含まれる多価金属成分の濃度(重量%)

M: 多価金属成分抽出率(重量%)

EC: 炭酸エチレン

BD: 1,4-ブタンジオール

PG: プロピレングリコール

ASH14-18W: 硫酸アルミニウム14~18水和物

ASH18W: 硫酸アルミニウム18水和物

【0076】

【表4】

実施例番号	吸水性樹脂組成物	反応条件	表面処理剤組成		S/T-[M]	CRC	SFC	AAP	BR.	M
			吸水性樹脂組成物(A)に対する重量%	重量%						
実施例5	吸水性樹脂組成物(5)	180°C, 30分	BD/PG/W/ASH14-18W = 0.3/0.3/1.5/1.0	2.76	26.0	145	22.0	21.8	8.9	
実施例6	吸水性樹脂組成物(6)	180°C, 30分	BD/PG/W/ASH14-18W = 0.3/0.3/1/0.5	2.04	26.0	127	22.8	26.9	6.6	
実施例7	吸水性樹脂組成物(7)	210°C, 20分	EG/W/AlCl <sub>3</sub> ·6W = 1/2/0.8	2.35	26.1	138	22.3	24.8	8.0	
実施例8	吸水性樹脂組成物(8)	180°C, 30分	EC/W/ASH18W = 0.7/2.2/1.2	2.37	26.0	142	22.2	23.0	9.2	
比較例6	比較吸水性樹脂組成物(6)	180°C, 30分	BD/PG/W/ASH14-18W = 0.3/0.3/4/1	1.53	26.1	105	22.9	72.4	5.7	
比較例7	比較吸水性樹脂組成物(7)	180°C, 30分	BD/PG/W/ASH14-18W = 0.32/0.25/2.73/0.5	1.13	26.2	86	23.0	80.9	3.9	
比較例8	比較吸水性樹脂組成物(8)	180°C, 30分	EC/W/ASH18W = 0.7/2.2/0.8	1.75	26.3	94	22.3	53.7	5.8	
比較例9	比較吸水性樹脂組成物(9)	180°C, 35分	BD/PG/W = 0.32/0.5/2.73		26.0	58	23.1	99.9		
比較例10	比較吸水性樹脂組成物(10)	190°C, 30分	BD/PG/IPA/W = 0.32/0.5/2.73		26.2	64	23.0	85.3		

W: 純水

IPA: イソプロピルアルコール

B.R.: 吸湿プロッキング率(重量%)

S/T-[M]: 多価金属化合物(C)の水溶液中に含まれる多価金属成分の濃度(重量%)

M: 多価金属成分抽出率(重量%)

EG: エチレン glycol

EC: 嵌酸エチレン

BD: 1,4-ブタンジオール

PG: プロピレングリコール

ASH14-18W: 硫酸アルミニウム14~18水和物

ASH18W: 硫酸アルミニウム18水和物

AlCl<sub>3</sub>·6W: 塩化アルミニウム6水和物

【0077】

【表5】

実施例番号	前駆体	表面処理剤組成		S/T-[M]	S/T-B.R.	CRC	SFC	AAP	B.R.	M
		吸水性樹脂(A)に対する重量%	重量%							
実施例1	前駆体(1)	BD/PG/W/ASH14W = 0.3/0.3/1.5/1.0	2.93	32	28.2	143	23.5	16	8.8	
実施例4	前駆体(4)	EC/W/ASH18W = 0.7/2.2/1.5	2.76	34	27.1	153	22.2	18	10.3	
実施例5	前駆体(5)	BD/PG/W/ASH14-18W = 0.3/0.3/1.5/1.0	2.76	40	26.0	145	22.0	22	8.9	
比較例2	比較前駆体(2)	EG/W/ASH14W = 1/3/0.5	1.01	93	28.0	98	22.5	71	2.9	
比較例4	比較前駆体(4)	BD/PG/W/ASH14-18W = 0.3/0.3/2.73/0.5	1.12	100	27.2	104	22.5	78	3.8	
比較例7	比較前駆体(7)	BD/PG/W/ASH14-18W = 0.32/0.25/2.73/0.5	1.13	100	26.2	86	23.0	81	3.9	
比較例9	比較前駆体(9)	BD/PG/W = 0.32/0.5/2.73		100	26.0	58	23.1	100		
比較例10	比較前駆体(10)	BD/PG/IPA/W = 0.32/0.5/0.5/2.73		96	26.2	64	23.0	85		

BD : 1,4-ブタンジオール  
 PG : プロピレングリコール  
 EG : エチレングリコール  
 ASH14W : 硫酸アルミニウム14水和物  
 $\text{AlCl}_3 \cdot 6W$  : 塩化アルミニウム6水和物

W : 純水

S/T-B.R. : 加湿プロッキング率(重量%)

BR : 吸湿プロッキング率(重量%)

S/T-[M] : 多価金属化合物(C)の水溶液中に含まれる多価金属成分の濃度(重量%)

M : 多価金属成分抽出率(重量%)

## 【産業上の利用可能性】

## 【0078】

本発明によれば、吸収剤を製造する際に、吸収剤が凝集し、粉体としての流動性を失う現象が著しく改善され、また、本発明の吸収剤を吸収体に使用した際に、吸収体中での尿の拡散性の低下が起こりにくくなり、吸収体としての性能を十分に発揮する、吸収剤の製造方法を提供することが出来るという効果を奏する。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0079】

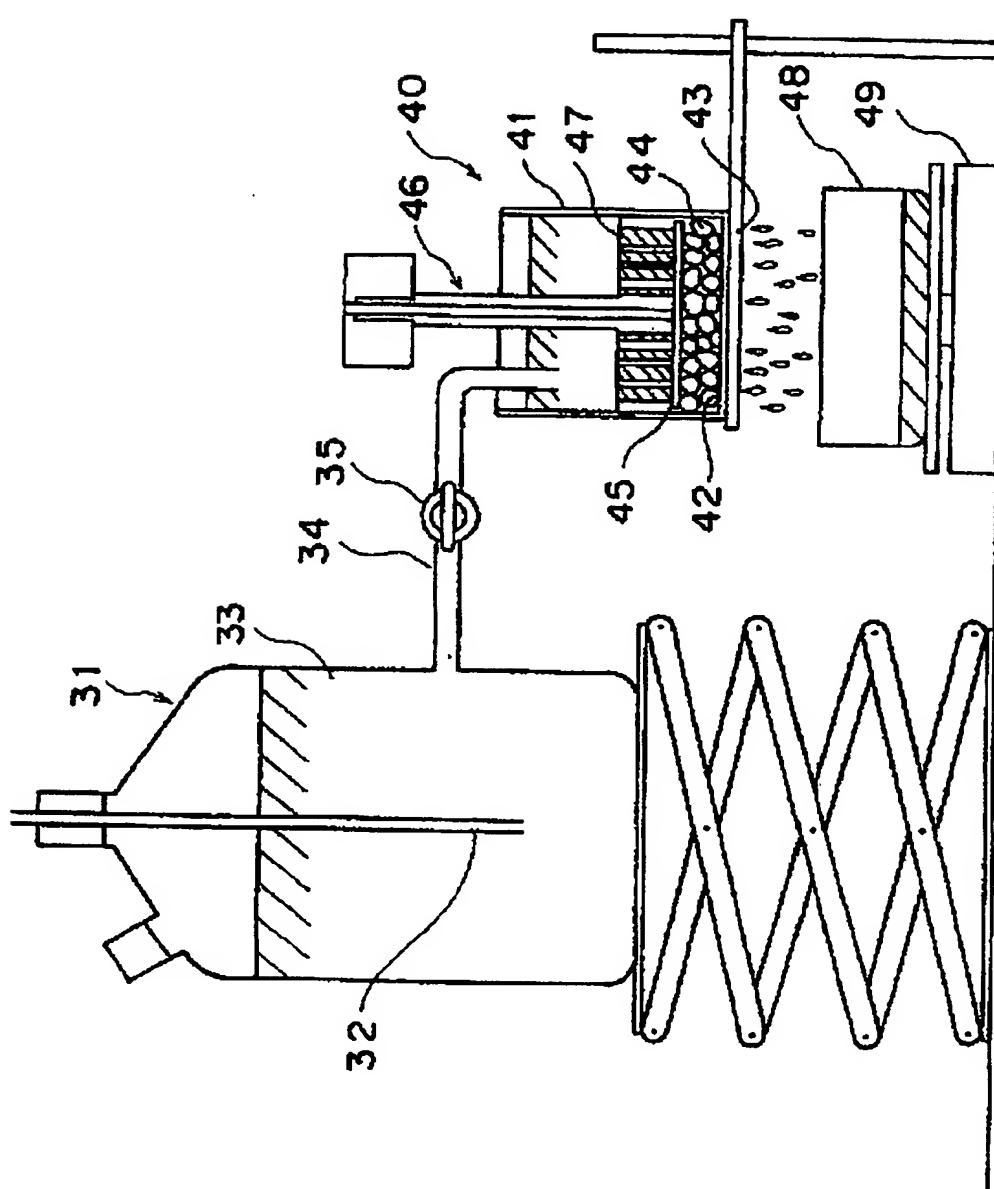
【図1】吸水性樹脂組成物の食塩水流れ誘導性（SFC）の測定に用いる測定装置の概略断面図である。

## 【符号の説明】

## 【0080】

3 1	タンク
3 2	ガラス管
3 3	0.69重量%塩化ナトリウム水溶液
3 4	コック付きL字管
3 5	コック
4 0	容器
4 1	セル
4 2	ステンレス製金網
4 3	ステンレス製金網
4 4	膨潤ゲル
4 5	ガラスフィルター
4 6	ピストン
4 7	ピストン中の穴
4 8	補集容器
4 9	上皿天秤

【書類名】 図面  
【図1】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】

従って本発明の目的は、高湿下でも粒子同士の凝集がなく、かつ、通液・液拡散性に優れた吸収特性を有する吸水性樹脂組成物の製造方法、また個々の粒子表面が均一に二次架橋されている吸水性樹脂組成物の製造方法を提供することにある。

【解決手段】

本発明者らは、吸水性樹脂組成物を、高湿下でも粒子同士の凝集を起こすことが少ない優れた吸湿ブロッキング性と、優れた通液・液拡散性を併せ持つという観点から鋭意検討した結果、アクリル酸および／またはその塩を重合して得られる架橋構造を有する重合体を主成分とする粒子状吸水性樹脂と特定量の多価金属化合物の水溶液および有機表面二次架橋剤とを混合して得られる前駆体を、150～300℃で加熱することによって、該粒子状吸水性樹脂の表面近傍を架橋し、かつ、該粒子状吸水性樹脂が特定の粒度分布を有し、該多価金属化合物（C）の水溶液中に含まれる多価金属成分の濃度を1.80重量%以上に上げることで初めて上記目的が達成できることを見出した。

【選択図】なし

## 認定・付加情報

特許出願の番号	特願2003-328635
受付番号	50301555106
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成15年 9月22日

## &lt;認定情報・付加情報&gt;

【提出日】	平成15年 9月19日
-------	-------------

特願 2003-328635

出願人履歴情報

識別番号 [000004628]

1. 変更年月日 2000年12月 6日

[変更理由] 住所変更

住所 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号  
氏名 株式会社日本触媒

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

**BLACK BORDERS**

**IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

**FADED TEXT OR DRAWING**

**BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

**SKEWED/SLANTED IMAGES**

**COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

**GRAY SCALE DOCUMENTS**

**LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

**REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

**OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**